

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID



Escuela Politécnica Superior

Departamento de Ciencia e Ingeniería
de los Materiales e Ingeniería Química

Trabajo de Fin de Grado

Preparación de supercondensadores de grafeno por deposición electroforética

Autor: Felipe Álvarez Lameiras

Tutor: Dr. Javier Pozuelo de Diego

**Departamento de Ciencia e
Ingeniería de los Materiales e
Ingeniería Química**



Índice

Resumen.....	6
Objetivos	6
El grafeno	7
Las distintas formas alotrópicas del carbono.....	7
Grafito	7
Nanotubos de carbono.....	7
Fullerenos.....	7
El grafeno	8
Propiedades.....	9
Aplicaciones.....	10
Métodos de obtención del grafeno.....	12
Óxido de grafeno.....	13
Obtención del óxido de grafeno.....	14
Supercondensadores.....	16
Introducción	16
Tipos de condensadores.....	17
Supercondensadores.....	18
Condensadores electroquímico de doble capa (EDLC)	18
Condensadores de pseudocapacitancia	19
El EDLC frente al pseudocondensador.....	20
Método experimental	21
Preparación del grafeno.....	21
Deposición electroforética (EPD)	22
Caracterización.....	24
Microscopía electrónica	24
Microscopio electrónico de barrido (SEM)	24
Preparación de muestras	26
Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	26
Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	26
Resultados.....	27
Muestras secadas al aire	27
Análisis de la estructura	27



Influencia del tiempo en la EPD	28
Influencia del voltaje en la EPD	29
Muestras congeladas y liofilizadas	30
Análisis de la estructura	30
Influencia del voltaje	31
Imágenes TEM	32
Imágenes AFM.....	33
Otras consideraciones	34
Presupuesto	35
Conclusiones	36
Trabajos futuros	37
Referencias.....	38



Índice de figuras

Figura 1. Formas alotrópicas del carbono.....	7
Figura 2. Hibridación del grafeno.....	8
Figura 3. Bandas de conducción.....	110
Figura 4. Estructura del óxido de grafeno con distintos grupos funcionales.....	14
Figura 5. Esquema de un condensador básico.....	16
Figura 6. Condensador de doble capa.....	19
Figura 7. EPD con GO.....	22
Figura 8. Tabla de tiempos y voltajes.....	23
Figura 9. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM)	25
Figura 10. Imagen de SEM 1.....	27
Figura 11. Imágenes de SEM 2	28
Figura 12. Imágenes de SEM 3.	29
Figura 13. Imagen de SEM 4.....	30
Figura 14. Imágenes de SEM 5.	31
Figura 15. Imágenes de TEM de láminas de grafeno..	32
Figura 16. Imágenes de óxido de grafeno depositada sobre silicio por AFM.	33



Resumen

El grafeno se ha convertido en uno de los materiales más estudiados en los últimos años. Se trata de una red hexagonal bidimensional de átomos de carbono que posee propiedades muy interesantes desde el punto de vista mecánico, eléctrico, químico y térmico.

Por otro lado, el desarrollo de los supercondensadores, que proporcionan un alto almacenamiento de energía, tiempos de carga y descarga muy cortos y una mayor durabilidad que los capacitores y baterías convencionales, se antoja fundamental conforme aumentan los requerimientos de nuevas tecnología como los automóviles híbridos y eléctricos y otras ya asentadas pero en constante evolución, como la electrónica.

El grafeno, debido a sus características, es un material ideal para formar parte de los supercondensadores como parte de los electrodos, gracias al gran área que puede ofrecer, fundamental en los supercondensadores, y a sus propiedades eléctricas.

A lo largo de este trabajo, se presentan las particularidades del óxido de grafeno y los supercondensadores, y la preparación de éstos a través de la deposición electroforética (EPD). Así, se realiza un estudio de diversas muestras y de las técnicas necesarias para obtener distribuciones idóneas del óxido de grafeno en el electrodo, con vistas en un futuro la reducción de dicho óxido y a la creación de supercondensadores de grafeno.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el de estudiar la deposición electroforética de óxido de grafeno sobre un sustrato con el objetivo de construir electrodos que puedan formar parte de supercondensadores de este material. Se pretenderá, dentro de este objetivo global:

- La síntesis del óxido de grafeno que será usado en el estudio.
- Un estudio de las propiedades del grafeno y de los supercondensadores, estableciendo el porqué de la importancia del grafeno en el desarrollo a corto plazo de los segundos.
- La realización de un análisis comparativo del secado, tanto al aire como con liofilización.
- Caracterización, mediante microscopía electrónica, de la estructura de los electrodos y análisis de su influencia en el comportamiento de un supercondensador.

El grafeno

Las distintas formas alotrópicas del carbono

Grafito

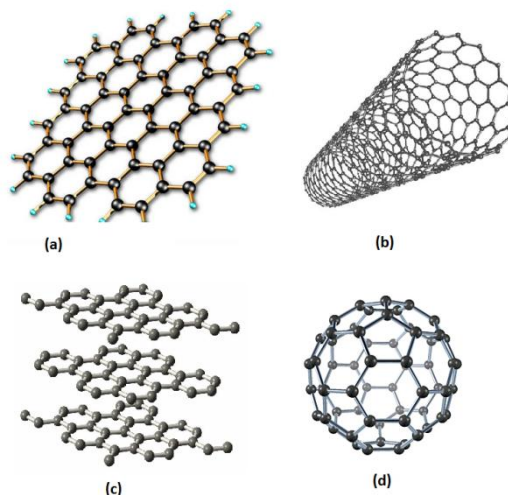
El grafito es una forma alotrópica del carbono formada por láminas de grafeno apiladas. La unión de las capas se realiza mediante fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales, existiendo una separación entre las capas de 0,3 nanómetros. Es la forma más estable del carbono.

Es químicamente inerte a temperatura normal y un buen conductor del calor y de la electricidad. Es además altamente refractario y soporta altas temperaturas (hasta 3000 °C), por lo que se usa en la fabricación de ladrillos y crisoles. Su bajo coeficiente de fricción interno lo hacen útil como lubricante seco. También se usa en revestimientos, como pigmento en pinturas y en baterías secas.

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono están formados por capas de grafeno unidas por sus extremos formando un cilindro de diámetro nanométrico (los carbonos poseen por lo tanto hibridación sp^2). Existen nanotubos monocapa y multicapa (nanotubos dentro de otros nanotubos) y los extremos pueden o no estar cerrados.

Los nanotubos poseen buenas propiedades mecánicas, una buena estabilidad y conductividad térmica, y pueden comportarse como semiconductores o superconductores. Poseen potenciales aplicaciones en el campo de la electrónica (transistores y memorias), en almacenamiento de energía eléctrica y de hidrógeno y en la fabricación de sensores químicos. Asimismo, se puede usar en materiales compuestos y en bioingeniería.



Fullerenos

Los fullerenos son moléculas con formas esferoidales que contienen desde 20 hasta 960 átomos de carbono. Dichos átomos no poseen enlaces libres, lo que confiere a los fullerenos una gran estabilidad. El fullereno más importante es el buckminsterfullereno, que se compone de 60 átomos de carbono unidos formando una esfera a partir de pentágonos y hexágonos.

Figura 1. Formas alotrópicas del carbono: grafeno (a), nanotubo de carbono (b), grafito (c) y fullereno (d).

Tienen aplicación si se unen a polímeros, aportando propiedades electro activas. Aunque puede ser tóxico, se ha encontrado utilidad en el campo de la medicina, pues muestra actividad contra virus como el sida.

El grafeno

Definición

Se denomina grafeno a una estructura de carbono en disposición bidimensional. Los átomos de carbono mantienen una hibridación sp^2 , lo que conlleva que los ángulos de enlace sean de 120° . Los orbitales sp^2 forman enlaces simples, mientras que el orbital p puede formar enlaces dobles. Esta hibridación dota al grafeno de su estructura característica, un teselado hexagonal donde la distancia del enlace carbono-carbono es de 0,142 nanómetros. El grafeno se puede clasificar según las capas que lo forman: monocapa, bicapa, tricapa y así sucesivamente hasta 10 capas. Conforme aumentan las capas más se empiezan a parecer las propiedades a las del grafito común. Aun así, las láminas con pocas capas presentan características comunes que permiten considerarlas a todas ellas como grafeno, independientemente del número de capas

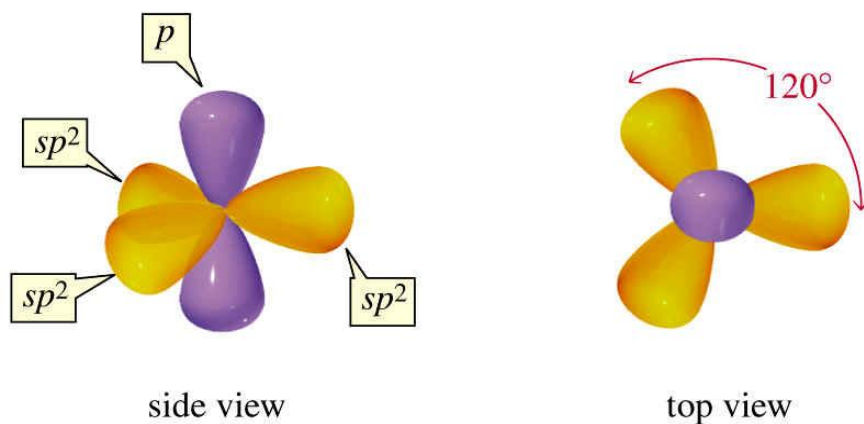


Figura 2. Hibridación sp^2 propia del grafeno.

La estructura y la naturaleza del enlace químico del grafeno ya había sido teorizada en la década de 1930. Se pensaba que era imposible de sintetizar, pues una única lámina de grafeno sería inestable a temperatura ambiente.

En 1994 se adopta la palabra grafeno en sustitución de la denominación que recibía hasta entonces, monocapa de grafito.

En el año 2004, en la Universidad de Manchester, el investigador de origen ruso Andre Geim (Sochi, 1958) le propuso a su nuevo estudiante de doctorado Konstantin Novoselov



(Nizhny Tagil, 1974) una línea de investigación. Para el estudio del grafito se deben tratar las muestras para retirar las capas superficiales, que suelen estar contaminadas. Esto se realiza con cinta adhesiva, que se pega a la superficie y se retira, quedándose dichas capas adheridas a ésta. La investigación consistía en analizar los restos de grafito de la cinta adhesiva, y así se descubrieron algunas monocapas de grafito. Ambos investigadores recibieron el Premio Nobel de Física en el año 2010 por su descubrimiento ^[1].

Propiedades

Propiedades mecánicas

El grafeno es un material sumamente resistente. Posee una tensión de rotura 200 veces superior a la de el acero, mientras que el módulo de elasticidad es de aproximadamente 1 TPa. Se trata, a día de hoy, del material más resistente conocido. Esta resistencia está íntimamente relacionada con el número de defectos que contiene la lámina de grafeno. Asimismo, se trata de un material extremadamente ligero. Una lámina de grafeno pesa 0,77 miligramos por metro cuadrado.^[6]

Propiedades eléctricas

Aunque el carbono es un no metal, el grafeno presenta características propias de los metales. El grafeno se comporta como un semimetal de pequeño traslape y que posea una alta conductividad eléctrica. Estas propiedades se deben a la naturaleza de los enlaces del grafeno. De los 4 electrones situados en su última capa, tres de ellos forman enlaces sigma con otros átomos de carbono (orbitales sp^2), mientras que el cuarto se encuentra en un orbital p, perpendicular a la lámina de grafeno. Este electrón forma un orbital pi, que puede solaparse con otros contiguos formando dobles enlace.

Las bandas de conducción y valencia del orbital pi confieren al grafeno sus características especiales. En lugar de bandas parabólicas, como sucede en conductores, aislantes y semiconductores, en el grafeno las bandas adquieren forma de cono (conos de Dirac), unidas en un punto denominado *punto de Dirac*, sin existir gap entre ambas bandas. En los conductores, el nivel de energía de Fermi se encuentra en la banda de conducción, por lo que los electrones pueden moverse libremente. En el caso de los semiconductores, dicho nivel se encuentra en el gap de energía entre las dos bandas. Si se aporta energía, los electrones se mueven a la banda de conducción, apareciendo huecos en la banda de valencia, que funcionan como "cargas positivas" (conducción por huecos). El grafeno se comporta como conductor y semiconductor, pues no presenta gap entre las bandas, como los conductores, y los electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción, quedando ambas bandas parcialmente vacías y permitiendo la conducción por huecos y electrones.

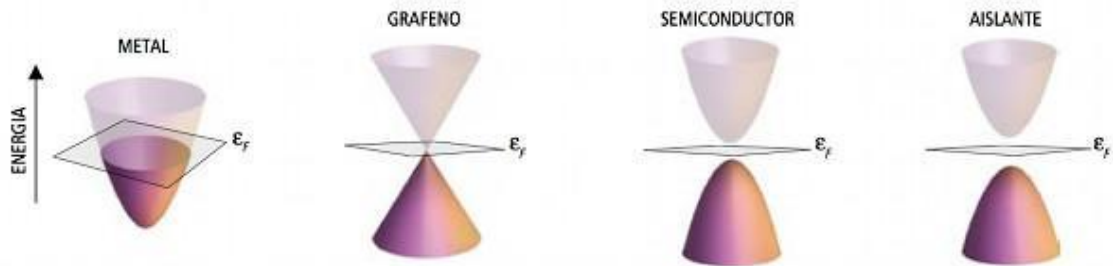


Figura 3. Bandas de conducción.

Los electrones en el grafeno se comportan como partículas relativistas, comportándose como si su masa efectiva fuese cero. Este comportamiento se relaciona con la particular estructura de las bandas electrónicas en el grafeno. Los electrones pueden así moverse libremente por la red de carbono, lo que les confiere una movilidad muy alta. Se han medido valores de $15.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, aunque teóricamente se podrían alcanzar valores cercanos a $200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. El efecto Hall anómalo presente en el grafeno permite demostrar la carencia de masa efectiva de los electrones ^[5].

Propiedades térmicas

La conductividad térmica del grafeno es muy alta. Se han medido valores en torno a $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ hasta $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Estos valores se sitúan por encima de los propios del diamante y los nanotubos. ^[6]

Propiedades químicas

Se ha demostrado que las superficies de grafeno altamente cristalino son químicamente inertes, aunque dichas superficies podrían interactuar con otras moléculas a través de enlaces π . Sin embargo, si se observa reactividad química en los bordes de las capas. Algunos de los grupos con los que suele reaccionar incluyen el grupo carboxilo (COOH), el grupo carbonilo (COH), las aminas (NH_2) y grupos hidrógeno. ^[20]

Para aumentar la reactividad de la superficie se pueden introducir defectos o curvar la superficie bajo grandes ángulos.

Aplicaciones

Materiales compuestos

Debido a sus cualidades mecánicas como su resistencia y su ligereza, el grafeno puede ser empleado como refuerzo en materiales compuestos agregándose a matrices como la resina epoxi. Estos materiales podrían sustituir al acero en la industria aeronáutica. Además, sus características eléctricas podrían usarse para proteger al avión de descargas eléctricas durante las tormentas. Asimismo, se podrían controlar los niveles de estrés de los componentes, lo que lo hace útil en otras industrias como la militar.



Células fotovoltaicas

El grafeno puede ser un material alternativo al silicio y al ITO para fabricar células fotovoltaicas. El grafeno ofrece una baja absorción de la luz, mientras que posee una gran conductividad. Las ventajas son varias. En primer lugar, fabricar placas fotovoltaicas de grafeno sería más barato que sus homólogas de silicio. Por otro lado, al contrario que el silicio, el grafeno genera electricidad bajo todas las longitudes de onda, por lo que resulta tanto o más eficiente que éste. Para acabar, en otros materiales la incidencia de un fotón sobre la superficie sólo excita comúnmente un electrón, mientras que en el grafeno lo hacen varios. A estas ventajas hay que añadir la capacidad flexible del grafeno, lo que permitiría integrar las células en textiles.

Filtración

El grafeno resulta imposible de atravesar para casi todas las partículas, incluyendo algunas tan pequeñas como el helio. Sin embargo, deja pasar las moléculas de agua. Esta propiedad permite usar el grafeno como filtro para separar sustancias. Ya se han realizado pruebas para usarlo en el proceso de desalinización del agua, en el procesamiento de biocombustibles o en el filtrado de agua contaminada. Además, algunos estudios han demostrado que depositados sobre un metal puede constituir una excelente barrera frente a la difusión de oxígeno, por lo que serviría para evitar la corrosión.

Almacenamiento de energía

El uso de grafeno en almacenamiento de energía ha sido una de las áreas más estudiadas. El desarrollo de sistemas como baterías o condensadores ha sido mucho más lento que el de otros componentes electrónicos, que han mejorado sus prestaciones de manera exponencial durante las últimas décadas. Las baterías tradicionales suelen poseer tiempos de carga altos, aunque son capaces de almacenar una gran cantidad de energía. Los condensadores, por el contrario, son capaces de cargarse y descargarse rápidamente, pero no poseen, comparativamente, una gran capacidad de almacenamiento. Estos inconvenientes han llevado a la industria a investigar los supercondensadores.

Actualmente, se trabaja en mejorar las prestaciones de las baterías de ion de litio incorporando un ánodo de grafeno, mejorando la capacidad, la longevidad y el tiempo de carga de la batería. El grafeno también es objeto de estudio para su uso en supercondensadores, que son capaces de cargarse rápidamente y de almacenar una gran cantidad de energía eléctrica.

Los microsupercondensadores basados en grafeno están siendo desarrollados con el objetivo de usarlos en aplicaciones de baja energía como teléfonos móviles y electrónica portátil. Las baterías mejoradas con grafeno tienen aplicaciones potenciales en vehículos eléctricos, cuya falta de autonomía es uno de los problemas actuales para su implementación a gran escala. También pueden ser usadas en ordenadores portátiles o teléfonos inteligentes, ayudando a disminuir tanto el peso como el tamaño de los dispositivos.



Bioingeniería

La bioingeniería puede ser uno de los campos donde el grafeno puede tener más peso. Gracias a su alta conductividad, ligereza y resistencia, podría ser usado para crear sensores biométricos, que podrían monitorizar parámetros como los niveles de hemoglobina, glucosa o colesterol. Además, si se demuestra que el grafeno es biocompatible y seguro para su implantación en tejidos vivos, podría utilizarse en procesos de regeneración de tejidos. Por otro lado, se podría modificar químicamente para ser usado en tratamientos anticancerígenos y antibióticos.

Se ha desarrollado por parte de la Asociación Americana de la Química un papel que contiene óxido de grafeno y que ha demostrado poseer propiedades antibacterianas. El papel impide el crecimiento de las bacterias, pero no posee efectos adversos con células de piel humana. Dicho papel podría ser usado en el tratamiento de lesiones y en la conservación de alimentos.

Optoelectrónica

La optoelectrónica engloba dispositivos como las pantallas del cristal líquido, dispositivos táctiles o los recientemente introducidos diodos emisores de luz orgánicos u OLED. Los materiales usados en esta disciplina necesitan poseer una buena conductividad eléctrica (superior a $10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) y transmitir más de un 90 por ciento de la luz (el grafeno transmite un 97,7%).

A día de hoy el material más usado en esta industria el óxido de indio y estaño (ITO). Sin embargo, los últimos resultados experimentales muestra la gran capacidad del grafeno para competir con las propiedades de éste. Además, muestra otras características adicionales que lo hacen más atractivo. Gracias a su resistencia y su flexibilidad, podrían crearse pantallas enrollables de papel electrónico. También se ha observado recientemente que el nivel de absorción óptico del grafeno puede alterarse ajustando el nivel de Fermi.

Métodos de obtención del grafeno

A día de hoy, una de los retos para que el grafeno se afiance como un material útil desde el punto de vista práctico y económico tiene que ver con la las formas de sintetizarlo. Muchas de las técnicas utilizadas en la síntesis del grafeno sólo sirven para obtener pequeñas cantidades para la experimentación y tienen poca utilidad fuera del laboratorio. Para que la tecnología basada en el grafeno pueda implementarse, es necesario desarrollar métodos de sintetización a gran escala y con un bajo costo. A continuación se muestran algunos de los métodos usados en la síntesis del grafeno.

El primer método desarrollado es el de la exfoliación micromecánica, que es el mismo que usaron Geim y Novoselov cuando identificaron por primera vez el grafeno en 2004. Es una técnica simple y barata y se pueden obtener monocapas de grafeno, pero sólo sirve para obtener pequeñas cantidades de material.



Otra forma de sintetizar grafeno es la con la deposición química de vapor, donde a partir de un gas como el metano, se forman monocapas de grafito sobre un sustrato metálico (por ejemplo el cobre) bajo una condiciones de temperatura determinadas. Posteriormente, las láminas obtenidas pueden ser depositadas en otro sustrato, aunque durante este proceso afecta a la calidad de las láminas de grafeno y se convierte en uno de los principales problemas asociado a este método. Se han intentado desarrollar vías que faciliten poder quitar las láminas del sustrato, como el uso de una lámina de óxido de cobre entre el sustrato y el grafeno o el recubriendo el grafeno de una capa de polimetilmetacrilato que garantice, gracias a su resistencia, la integridad de las láminas de grafeno cuando se retiren del sustrato.^[1]

Por último, la reducción de óxido de grafeno se convertido en la forma más común de sintetizar grafeno a gran escala. Para ello se oxida grafito con el objetivo de separar las láminas de grafeno que lo componen para después obtener grafeno por medio de un proceso de desoxigenación. Uno de los problemas de este método en la actualidad es la baja calidad de las láminas en comparación con las obtenidas mediante exfoliación micromecánica, especialmente si la reducción se realiza por medios químicos o térmicos. Actualmente se está trabajando en la reducción electroquímica, que puede convertirse en un método viable para producir grafeno a escala industrial, pues se obtiene grafeno de alta calidad.^[16]

Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (a veces abreviado como GO) es una variedad de grafeno que ha sido sometido a un proceso de oxidación. La importancia del óxido de grafeno radica en que uno de los métodos más efectivo de sintetizar grafeno a escala industrial esa partir de la reducción del óxido de grafeno. El óxido de grafeno se obtiene a partir de la oxidación del grafito y posee muchas ventajas frente a otros métodos de obtención del grafeno pues es más barato, simple y eficiente. Cuando se introducen grupos funcionales hidrogenados en la estructura del grafito no sólo se produce una pequeña separación de las láminas de grafeno, sino que éste se vuelve hidrófilo y las láminas que lo componen se pueden separar si se dispersa en agua y se somete a agitación (con ultrasonidos, por ejemplo).

El óxido de grafeno tiene diversas propiedades que lo hacen útil en ciertas aplicaciones. Puede dispersarse en agua (en forma de coloide) y en otros disolventes orgánicos y puede ser incorporado como refuerzo en matrices poliméricas y cerámicas.

Eléctricamente, el óxido de grafeno se comporta como un aislante, pues las características eléctricas que emanaban de la configuración electrónica sp^2 del carbono desaparecen al formarse nuevos enlaces con átomos de oxígeno.

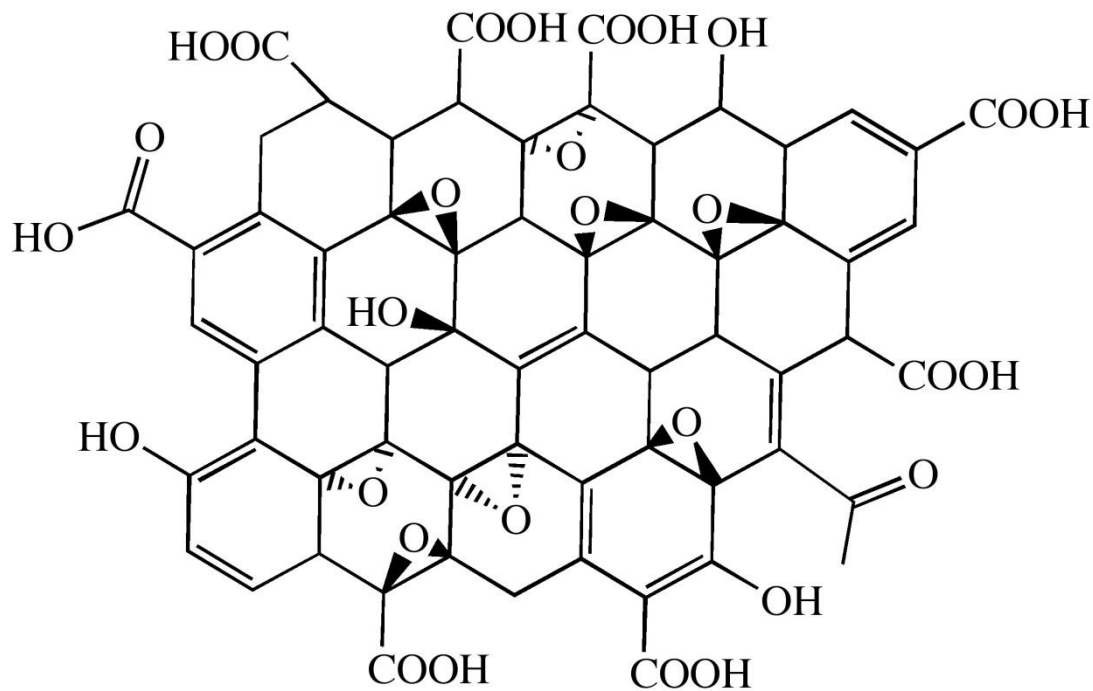


Figura 4. Estructura del óxido de grafeno con distintos grupos funcionales.

Obtención del óxido de grafeno

Existen diversos medios para sintetizar el óxido de grafeno. La principal ventaja de obtener grafeno mediante la oxidación del grafito radica en la gran cantidad de producto que se obtiene. Los distintos métodos consisten en oxidar el grafito, con lo cual se consiguen separar las láminas de grafeno, y posteriormente reducirlo, todo ello en medio acuoso. Como se ha dicho anteriormente, la calidad estructural de las láminas de grafeno no es tan buena como con otros métodos.

Método de Brodie

Fue desarrollado por Benjamin C. Brodie en 1859 y es el primer científico que preparó óxido de grafito. Se trata el grafito con una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico fumante (HNO_3), que es un fuerte agente oxidante.

Método de Staudenmaier

Desarrollada en 1898 y muy usada hasta la década de 1950 junto con el método de Brodie. Se oxida el grafito en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) con clorato de potasio (KClO_3). Al tratarse de un método peligroso y que consumía mucho tiempo, se desarrolló una modificación por Hofmann y Hamdi. Este método consiste en la adición de clorato de potasio a la mezcla de ácido sulfúrico, ácido nítrico y grafito. El clorato es añadido lenta y cuidadosamente en la mezcla, que está en refrigeración, mientras que el dióxido de cloro resultante era eliminado con un gas inerte. Se necesita una proporción de 10 g de clorato de potasio por cada gramo de grafito y el riesgo de explosión es una amenaza constante.^[2]



Método de Hummers y Offeman

Los problemas de los métodos anteriores, que consumían mucho tiempo y poseían una elevada peligrosidad, llevaron a William S. Hummers y a Richard E. Offeman a desarrollar un nuevo método que resolviese esos problemas. Básicamente, involucra el uso de sustancias fuertemente oxidantes en un medio ácido e incluye el uso del permanganato de potasio (KMnO_4), nitrato de sodio (NaNO_3) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4). El método de Hummers reduce el tiempo de preparación, así como el riesgo.^[10]

Supercondensadores

Introducción

Un condensador es un dispositivo eléctrico que es capaz de almacenar energía eléctrica. Está compuesto por dos placas o superficies conductoras separadas por un material no conductor o dieléctrico o por el vacío (véase figura 5). Cuando se somete el condensador a una diferencia de potencial, las superficies conductoras se cargan, cada una con el mismo valor de carga pero de signo opuesto, y se forma un campo eléctrico. El valor de la carga almacenada es directamente proporcional a la diferencia de potencial (voltaje) del condensador. La constante que relaciona ambas variables (carga y voltaje) se denomina capacidad eléctrica o capacitancia. La capacidad eléctrica (C) se define por tanto como sigue:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Donde:

- Q es la carga almacenada. Se mide en culombios (C).
- V es la diferencia de potencial o voltaje. Se mide en voltios (V).

Se puede definir como la propiedad de los cuerpos conductores para almacenar y mantener energía eléctrica. La capacidad se mide en faradios (F). Cabe señalar que el faradio es una unidad bastante grande, por lo que se suelen usar submúltiplos.

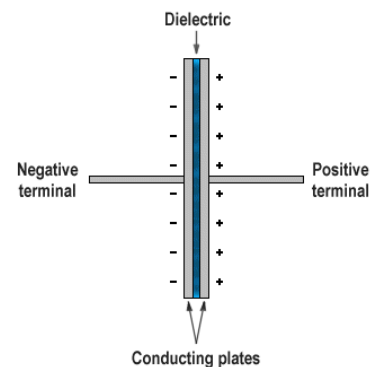


Figura 5. Esquema de un condensador básico.

Se puede demostrar que para un condensador de placas paralelas, la capacidad también puede definirse de la siguiente manera:

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2)$$

Donde:

- ϵ es la permitividad inductiva específica del dieléctrico.
- A es el área de las placas.
- d es la distancia entre placas.

Se puede observar que un aumento del área de las placas permite aumentar el valor de la capacidad eléctrica del condensador, una disminución de la distancia entre placas también mejora este valor.



Se define el trabajo para cargar un condensador como:

$$W = \frac{Q^2}{2C} \quad (3)$$

También se define la energía potencial almacenada en un condensador (U) como:

$$U = \frac{1}{2} QV \quad (4)$$

Se miden en julios (J).

Trabajando con las expresiones 1 y 4, se puede demostrar que si se carga el condensador bajo una diferencia de potencial fija, un aumento de la capacidad del condensador conlleva un aumento de la cantidad de energía almacenada. Por otro lado, la expresión 3 muestra que la capacidad es inversamente proporcional al trabajo, por lo que para transferir una cantidad de carga determinada Q, cuanto mayor sea la capacidad, tanto más fácil es proporcionarle al condensador dicha carga.

Tipos de condensadores

Como se ha visto anteriormente, el potencial de energía almacenada en un condensador viene determinado por la capacidad de este. Cuanto mayor sea dicha capacidad, mayor será la cantidad de energía almacenada. La mejora de la capacidad de los condensadores se ha basado en aumentar el área de los conductores lo máximo posible, disminuir la distancia entre ellos, y buscar buenos materiales dieléctricos. Para ello se han desarrollado distintos tipos de condensadores.

- *Condensadores cerámicos.* Utilizan un material cerámico como dieléctrico. Son sensibles a la temperatura y a las variaciones de voltaje y tienen valores de capacidad desde picofaradios hasta nanofaradios
- *Condensadores de mica.* La mica constituye un grupo de minerales con buenas propiedades dieléctricas. Se constituye por láminas de mica y conductoras apiladas alternativamente. Apenas tienen pérdidas. Tienen capacidades desde los picofaradios hasta los 0,1 microfaradios.
- *Condensador de poliéster.* Se usa poliéster como dieléctrico entre las láminas. Se pueden encontrar otros polímeros. Se usa en condensadores de menos de 1 microfaradio.
- *Condensador variable.* Se trata de condensadores que pueden variar su capacidad eléctrica. Suelen ser rotativos, donde la capacidad se cambia alterando el área enfrentada entre las placas de forma mecánica. También existen condensadores electrónicamente variables.
- *Condensadores electrolíticos.* Se trata de uno de los condensadores más usados en la actualidad. Se compone de dos láminas de aluminio enrolladas con un papel impregnado de un electrolito (solución con iones). El electrolito actúa como una de las placas del condensador, mientras que el papel de dieléctrico lo realiza una fina capa de óxido de aluminio situado en una de las láminas que se forma al aplicar cierta tensión en el condensador. Las láminas posteriormente se enrollan. Permite capacidades muy



elevadas en un espacio reducido, superiores a 1 microfaradio. Existen otros tipos que usan tantalio en lugar de aluminio y una capa de óxido de tantalio como dieléctrico, muy aislante.

Supercondensadores

Puesto que el área de los electrodos tiene una influencia directa en la capacidad eléctrica del condensador, lograr que ésta sea lo mayor posible permitirá crear condensadores que almacenen una gran cantidad de energía. Los supercondensadores o supercapacitores son un tipo de condensadores capaces de almacenar una gran cantidad de energía eléctrica en comparación con los condensadores tradicionales. Además, los ratios de carga y descarga son muy elevados.

Para aumentar el área se ha trabajado con diversos materiales, en la búsqueda de aquellos que posean gran porosidad y por lo tanto una gran área superficial. Por ejemplo, un gramo de carbón activado puede poseer entre 500 m² y 1.500 m² de superficie efectiva. Las características del grafeno han despertado el interés de los investigadores de este campo. El grafeno posee un área teórica de 2630 m², al poseer un espesor atómico. Su mayor relación área/peso llevaría a la construcción de supercondensadores más ligero y al estar compuesto de carbono, más ecológicos^[13].

La eficiencia de un condensador de grafeno es asimismo teóricamente mucho más alta que la de los supercondensadores desarrollados hasta ahora. Mientras que la capacidad eléctrica de un supercondensador no sobrepasaba los 150 faradios por gramo, el desarrollo de supercondensadores de grafeno podría elevar dicho valor hasta los 550 faradios por gramo si toda la superficie fuese usada.

El funcionamiento de un supercondensador difiere en algunos aspectos del condensador tradicional, existiendo dos tipos principales.

Condensadores electroquímico de doble capa (EDLC)

El principio de funcionamiento de este condensador se basa en la denominada doble capa eléctrica. Los electrodos están hechos de algún material poroso, como el carbón activado o el grafeno. Entre ellos se sitúa un separador, una membrana que permite el paso de iones pero que impide el contacto de los dos electrodos. Asimismo, entre ambos hay un electrolito, una solución de iones positivos y negativos (el disolvente puede ser agua). Cuando se somete a una diferencia de potencial se forma la doble capa. Los iones se mueven hacia los electrodos de signo de carga contraria, depositándose en la superficie de éste. Además, la primera capa de iones adheridos al electrodo puede atraer, debido a su carga, a otros iones de sentido opuesto. Mientras que la primera capa, denominada *capa de Helmholtz*, está firmemente unida al electrodo por fuerzas electromagnéticas, la segunda se une a la primera por fuerzas mucho más débiles, formando una *capa difusa*.^[8]

Se ha demostrado que la interfase electrodo-electrolito se comporta como un condensador. En ningún momento se producen reacciones químicas, sólo fenómenos electrostático.

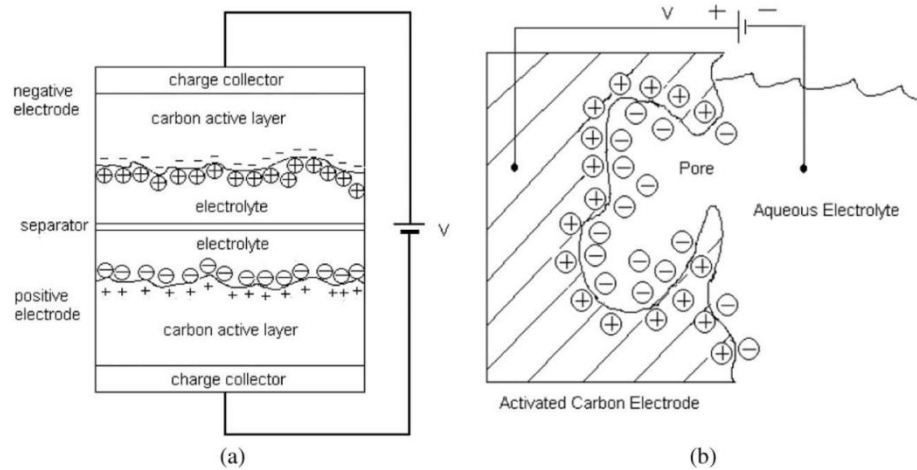


Figura 6. (a) Esquema de un condensador de doble capa con electrodo de carbón activado. (b) Representación de uno de los poros del electrodo.

En lo que respecta al uso del grafeno como electrodo, se han desarrollado diversos experimentos para establecer cuáles son las mejores formas de obtener grafeno con un gran área específica. Usando diversos tipos de electrolitos, como el KOH, se han llegado a obtener valores de entre 200 y 300 F/g.

Una de las ventajas de usar grafeno frente al hasta ahora tradicional carbón activado, es la alta conductividad del primero frente al segundo.

La elección del electrolito también es importante. El electrolito limita los rangos de voltaje, temperatura y capacitancia. La máxima diferencia de potencial a la que se puede someter un condensador es de unos pocos voltios. Si se supera el valor límite, se daña el supercondensador, pues se desestabiliza el electrolito y éste se descompone. Esta limitación se puede resolver conectando los condensadores en serie.

Existen dos tipos de electrolitos: los acuosos, que usan agua como disolvente con ácidos (H_2SO_4), bases (KOH) y diferentes sales y los que usan disolventes orgánicos. Los primeros poseen una baja resistencia que permite una alta densidad de potencia, al contrario que los segundos, cuya ventaja radica en que su límite de voltaje es mayor y su mayor densidad energética.

Este tipo de supercondensador es, a día de hoy, el más utilizado.

Condensadores de pseudocapacitancia

En un pseudocondensador o pseudocapacitor, existe una transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo. A diferencia del condensador de doble capa, donde la energía se almacena electrostáticamente, en un pseudocondensador también se produce reacciones



químicas. Combina tecnología de los condensadores y de las baterías tradicionales, aunque existen diferencias. En una batería tradicional tienen lugar reacciones redox que pueden ser reversibles, pero existe un número de ciclos límite de carga-descarga. Además, el tiempo de carga de una batería tradicional es largo, debido a la naturaleza de las reacciones químicas que se producen. En un pseudocapacitor, sin embargo, las reacciones redox tienen lugar a gran velocidad.

Su funcionamiento es similar al de un condensador de doble capa, por lo que parte de la capacitancia viene determinada por este fenómeno electrostático. Sin embargo, los procesos asociados con la pseudocapacitancia conforman una parte importante de la capacitancia total del condensador. Este fenómeno de pseudocapacitancia se produce cuando los iones de la doble capa se comportan como donadores de electrones, lo que da lugar a diversos procesos rápidos y reversibles, como intercalación, adsorción de iones en el electrodo poroso y reacciones redox.

Para que se produzca la pseudocapacitancia es importante tener en cuenta la afinidad de los materiales empleados, tanto del electrodo como de los iones del electrolito, para permitir así los procesos antes mencionados. Por ejemplo, para que se produzcan reacciones redox con el electrodo, se dopa el electrodo, que puede ser de carbón activado o algún polímero conductor, con óxidos de metales de transición.

El EDLC frente al pseudocondensador

Además de las diferencias de funcionamiento, ambos condensadores poseen características propias que los diferencian entre sí. La pseudocapacitancia permite gran densidad de energía, es decir, el almacenamiento de energía por unidad de masa es mayor, por lo que en igualdad de dimensiones, un pseudocapacitor permite un mayor almacenamiento de energía. Así, la capacidad eléctrica de un pseudocondensador es entre 10 y 100 veces mayor que la de un condensador de doble capa. Por otro lado, un condensador de doble capa posee una mayor densidad de potencia, por lo que puede, por unidad de volumen, ceder energía a un ritmo mayor.^[21]

Para que los condensadores puedan poseer ambas características se puede llegar a una solución de compromiso con los condensadores híbridos. Los condensadores híbridos son asimétricos, es decir, poseen dos electrodos diferentes. Mientras que un electrodo se potencia la pseudocapacitancia, en el otro se desarrolla la doble capa. Se están desarrollando asimismo híbridos entre baterías de ion litio y condensadores de doble capa. Este último mejora los ratios de carga y descarga de la batería.



Método experimental

Preparación del grafeno

El óxido de grafeno se prepara siguiendo el método de Hummers modificado.

En primer lugar se realiza una pre-oxidación de 4 g de grafito. En un matraz en un baño de agua fría se adicionan 180 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 2 g de nitrato de sodio (NaNO_3) y el grafito. De esta forma las láminas de grafito comienzan a separarse, volviéndose la mezcla cada vez más pastosa. Posteriormente se deja en agitación mecánica durante 24 h. Durante este periodo, las láminas de grafito comienzan a separarse, volviéndose la mezcla cada vez más pastosa.

Una vez la mezcla ha adquirido la consistencia adecuada, se añaden 11 g de permanganato de potasio (KMnO_4) lentamente a la mezcla en agitación, para evitar que la temperatura supere los 20 °C. Posteriormente se aumenta la temperatura a 35 °C y se deja en agitación durante 2h. Durante este periodo se produce la oxidación del grafito y éste se vuelve hidrófilo.

Para matar la reacción de oxidación se añaden 180 ml de H_2O gota a gota mediante un embudo de adición, procurando que la temperatura no exceda los 85 °C y se mantiene 15 minutos en agitación.

Para eliminar el sobrante de permanganato de potasio (KMnO_4) se añaden 30 ml de agua oxigenada (H_2O_2).

El producto resultante son pilas de láminas de grafeno al que se han adherido grupos funcionales oxigenados.

Posteriormente, se tiene que eliminar el ácido de la mezcla mediante un lavado con agua destilada. Para ello se introduce la mezcla en tubos de ensayo. Posteriormente se realizan centrifugados sucesivos, a 4000 rpm durante 30 minutos. Después de cada centrifugado, el óxido de grafeno se separa de la solución ácida, que se elimina. Se añade agua destilada en el tubo, se remueve con una varilla y se vuelve a introducir en la centrifugadora. Se realiza la operación sucesivamente y se analiza cada vez el pH de la mezcla con papel de tornasol. Una vez el indicador de pH muestra que solo hay agua (pH neutro), se finaliza el lavado.

Se realizaron siete centrifugados en total. A partir del tercer centrifugado, la mezcla se volvió muy pastosa y aumentó la dificultad para mezclarla con la varilla. Al final, se tiene un mezcla de grafeno y agua destilada.

Una vez se ha eliminado el ácido de la mezcla, es necesario secar el óxido de grafeno. Para eliminar el agua, se utiliza la liofilización. Consiste en congelar la mezcla de óxido de grafeno y agua y someterla a unas condiciones de presión tan bajas que el agua congelada, en lugar de fundirse, sublima y pasa a estado gaseoso. La principal ventaja de la liofilización es que al final del proceso el óxido de grafeno no se amalgama, sino que se obtiene una mezcla muy porosa. De esta forma, las láminas de grafeno, que ya se habían separado anteriormente, no se vuelven a unir y se evitan largos periodos de sonicación para volver a separarlas.

Los tubos de ensayo se introducen en nitrógeno líquido hasta que toda la mezcla se congela. A continuación se introduce en el liofilizador y se hace vacío, a la vez que se mantienen las muestras a baja temperatura. En este caso, se mantuvieron las muestras a presiones por debajo de los 0,1 mbar durante 48 horas.

Al final del proceso se obtiene óxido de grafeno, de color marrón, muy liviano debido al proceso de liofilización.

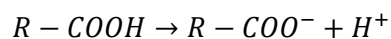
Deposición electroforética (EPD)

La deposición electroforética (EDP) es un proceso por el cual partículas dispersas en un medio líquido migran bajo la influencia de un campo eléctrico y se depositan en un electrodo. No debe confundirse con la electrodeposición, pues a diferencia de esta, se trata de una solución coloidal, es decir, se distinguen dos fases, una líquida y una sólida.

Existen otros métodos para depositar el grafeno en un electrodo, como la deposición química de vapor, conocida por sus siglas en inglés como CVD. Mediante esta técnica, se puede cubrir el electrodo con pocas e incluso una capa de grafeno y posteriormente, mediante una técnica de transferencia, obtener un gran superficie específica. Sin embargo, el tiempo que consume el proceso lo hace inviable desde el punto de vista industrial, por lo que se deben usar otros métodos que garanticen la viabilidad económica del proceso^[9].

Normalmente, el resultado de la deposición es un recubrimiento denso y homogéneo. La deposición electroforética tiene un coste bajo y la deposición es rápida, por lo que puede ser un método adecuado para la fabricación de electrodos.

El uso de esta técnica con el óxido de grafeno se basa en la carga negativa que poseen las partículas de GO. Dicha carga es debida a los distintos grupos oxigenados que posee el óxido de grafeno, entre ellos el grupo carboxilo.



Se prepararon dispersiones de óxido de grafeno (GO) en agua, siguiendo una proporción de 1 mg de GO por cada ml de agua destilada. Se preparó una dispersión para cada deposición y se sometió a ultrasonidos durante 30 segundos para asegurar que las capas de GO se separaban. Cada una de ellas se realizó en vasos de precipitados con un volumen de agua de 40 ml, con una cantidad de 40 mg de GO.

Las láminas de cobre se cortaron con forma rectangular, con unas dimensiones de 3,1 mm de largo por 1,3 mm de ancho. Antes de realizar las deposiciones, la superficie de las láminas de cobre se limpiaba con acetona, para eliminar la capa protectora contra el óxido.

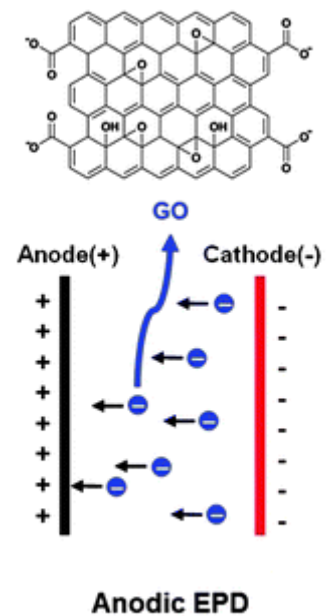


Figura 7. EPD con GO



Para que la deposición se realizase siempre sobre la misma superficie, se situaron las láminas de cobre entre dos placas de plástico. Una de las placas poseía un agujero de un diámetro de 10 mm, a través del cual quedaba al descubierto la lámina de cobre siendo el lugar en el que se realizaba la deposición de GO. Las placas de plástico se mantenían unidas con una pinza que presionaba impidiendo el movimiento de la lámina de cobre. Unido a la pinza se encontraba el otro electrodo, paralelo al primero y a una distancia de 10 milímetros.

Todo el conjunto se introducía en la dispersión, se conectaban los electrodos a una fuente de alimentación y se aplicaba el voltaje necesario durante el tiempo estipulado, bajo condiciones de laboratorio.

Posteriormente, algunas muestras se dejaron secar al aire mientras que otras pasaron por un proceso de congelación y liofilización (véase figura 8).

Dicho proceso consistió en congelarla muestra inmediatamente después de la deposición electroforética. Durante la congelación con nitrógeno y la liofilización, se mantuvo en todo momento la muestra dentro de las láminas de plástico. El objetivo era que el papel de cobre no pudiera abombarse, lo que puede ocasionar que se despegue la capa de grafeno del cobre.

	10	15	20	25	30	35	40
10	A	A	A	A	A	A	A
15	A	A	A	A	A	A	A
20	A	A	A	A	A	A	A
30	A	A	A	A	A L	A L	A L
40	A	A	A	A	A L	A L	A L
50	A	A	A	A	A L	A L	A L

Figura 8. Tabla de tiempos y voltajes. Se propuso, tras realizar la deposición electroforética (EPD), que las muestras fuesen secadas al aire (marcadas con la letra A) y congeladas y liofilizadas (letra L).

Las muestras congeladas permanecieron en el liofilizador durante un periodo de unas 22 horas. Durante este tiempo se aseguró que todo el agua hubiese sublimado.



Caracterización

Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es aquella que usa electrones para formar imágenes en lugar de la luz visible (fotones) propia de los microscopios ópticos. Mientras que en un microscopio óptico la imagen se forma por la absorción de fotones por parte de la muestra, en un microscopio electrónico, la imagen se forma por su dispersión. Existen dos tipos de microscopios electrónicos: de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido usa un haz de electrones para que impacta sobre una muestra, que ha de ser conductora (si no se recubre con una capa de un material que lo sea, como el oro). Las principales ventajas del SEM son la alta resolución de las imágenes, la facilidad de preparación de las muestras y la gran profundidad de campo, con la que se pueden obtener imágenes tridimensionales de alta calidad. Por lo tanto, este tipo de microscopio electrónico es ideal para realizar observaciones sobre la morfología de las muestras.

El SEM consta de varias partes, destacando el cañón de electrones, el sistema de lentes, la unidad de detección, un sistema de escaneo y otros sistemas auxiliares fundamentales, como el sistema de vacío o el de registro.

El cañón de electrones es la fuente emisora del haz de electrones. El emisor de electrones suele ser un filamento de tungsteno, que se somete a una diferencia de potencial. Este filamento se encuentra rodeado de una cápsula o cilindro de Wehnelt, que está cargado y con el que se focalizan los electrones en un punto denominado zona de paso de un diámetro del orden de entre 10 y 50 micrómetros. Los electrones se aceleran usando un potencial eléctrico, que puede alterarse. Controlando dicho potencial (y por lo tanto la aceleración) se pueden obtener imágenes con más o menos profundidad campo.

El sistema de lentes electrónicas tiene la misión de reducir el diámetro inicial del haz, de en torno a los 50 micrómetros, hasta un diámetro de entre 5 y 200 nanómetros, que es el que incide sobre la muestra. Las lentes condensadoras tienen la función de centrar y dirigir el rayo de electrones, mientras que a continuación, las lentes de enfoque son las responsables del tamaño del haz que incide sobre la superficie de la muestra, determinando así la resolución de las imágenes obtenidas. En las últimas lentes se encuentra el sistema de barrido que consiste en un campo de deflexión (dos pares de bobinas), que puede ser electrostático o electromagnético, y que produce el desplazamiento del haz electrónico sobre la superficie de la muestra. Cada par de bobinas controlan las direcciones X e Y del haz incidente, barriéndose así la superficie en un área rectangular.

Cuando los electrones llegan impactan en la superficie, pueden ocurrir varios sucesos: que reboten o se desvíen (electrones retrodispersados), que cedan su energía y parte de los electrones de la muestra salga disparados (electrones secundarios) o que se desprenda radiación



electromagnética de la muestra (rayos X). Todos estos elementos se pueden ser detectados y analizados.

El microscopio puede poseer uno o más detectores, entre los que se suelen incluir un detector de electrones secundarios (SEI), mediante el cual se obtiene una imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada, que suele ser el más importante de los detectores, un detector de electrones retrodispersados (BEI), que es sensible al peso atómico de los elementos presentes en la superficie y que muestra, mediante distintos contrastes, la composición química de la superficie, y un detector de energía dispersiva (EDS), que detecta los rayos X procedentes de la muestra y con el cual se puede realizar un microanálisis químico de la superficie, al ser la longitud de la onda diferente para cada elemento presente en la muestra.

Todo el procedimiento se realiza bajo condiciones de alto vacío. La columna no puede tener aire pues interferiría en la uniformidad del haz de electrones. La necesidad de vacío se debe a varias razones: es imprescindible para el desplazamiento de los electrones, evita descargas de alta tensión en el cañón de electrones, así como aumentar la vida útil del filamento y evitar la contaminación de la muestra. El vacío adecuado es de unos 10^{-4} mmHg de presión, que se logra mediante el uso de distinta bombas.

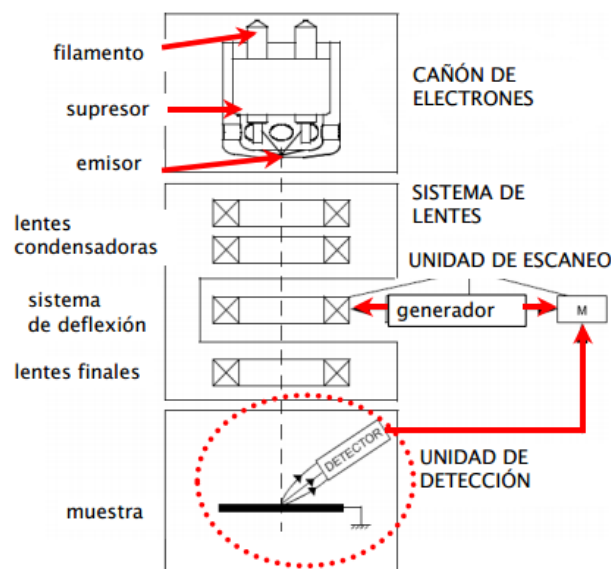


Figura 9. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM)



Preparación de muestras

Para analizar una muestra en el microscopio electrónico de barrido, las muestras se sujetan en soportes especiales circulares. Como debe permanecer inmóvil, se pegan al soporte con cinta adhesiva de doble cara.

Las muestras para el SEM deben cumplir dos condiciones, que estén secas y que sean conductoras. Si se trata de una muestra de material aislante, se puede realizar un recubrimiento de pocos nanómetros de grosor de un material conductor. Una de las técnicas usadas es el *sputtering* o pulverización catódica, por la cual se bombardea con iones (por ejemplo, Ar^+) una pieza del material conductor denominado blanco, normalmente oro. Parte de la energía de los iones se transfiere a los átomos del material y se vaporizan, depositándose posteriormente en la muestra formando una fina capa.

El óxido de grafeno y el cobre, al ser conductores, no necesitan ningún recubrimiento. Las muestras se sujetaron con cinta adhesiva al soporte en grupos de 6.

Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión funciona de manera similar al SEM. La diferencia principal se centra en el comportamiento de los electrones y en la forma de detectarlos y obtener la imagen. El haz de electrones se lanza sobre la muestra y la atraviesa. Detrás de la muestra hay una pantalla fluorescente, donde se registra la imagen, que se puede digitalizar. Debido a sus características, las muestras deben tener un grosor pequeño, del orden de 20 nanómetros.

Posee una mayor resolución que el SEM y es más apropiado para analizar la estructura interna de la muestra y su contorno desde una perspectiva bidimensional, pero no para las superficies.

Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Se trata de una técnica de microscopía por la cual se caracteriza la topografía de una superficie a través de una punta aguda de pequeñas dimensiones (unas dos micras de largo por y unos nanómetros de diámetro). La punta se sitúa al extremo de un brazo flexible o ménsula de unas 200 micras de largo. Cuando se sondea la superficie, las fuerzas que aparecen entre la punta y la superficie provocan una flexión en la palanca de acuerdo a la ley de la elasticidad. Un detector mide dicha flexión y a partir de la información se traza un mapa topográfico de la superficie. Las fuerzas que contribuyen a la flexión del brazo son varias, aunque destacan las fuerzas de Van der Waals.

Existen varios modos de operación por contacto (la punta mantiene el contacto con la muestra, flexionándose para adaptarse a la topografía de la muestra), contacto intermitente (solo contacta la superficie intermitentemente, evitando dañar la muestra) y no contacto (la punta se excita cerca de su frecuencia de resonancia y según se acerca la punta a la superficie se detectan los cambios en la frecuencia).

Resultados

El análisis microscópico con SEM permite observar las diferentes estructuras de óxido de grafeno que se forman sobre a lámina de cobre. Se pueden comparar los efectos que poseen el tiempo de deposición y el voltaje aplicado en la EPD en cada una de las muestras. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 SEM con detectores de electrones secundarios, que es el que se ha usado, de electrones retrodispersados y con un sistema EDAX (rayos X).

Muestras secadas al aire

Se trata de las muestras que se dejan secar al aire libre tras la EPD.

Análisis de la estructura

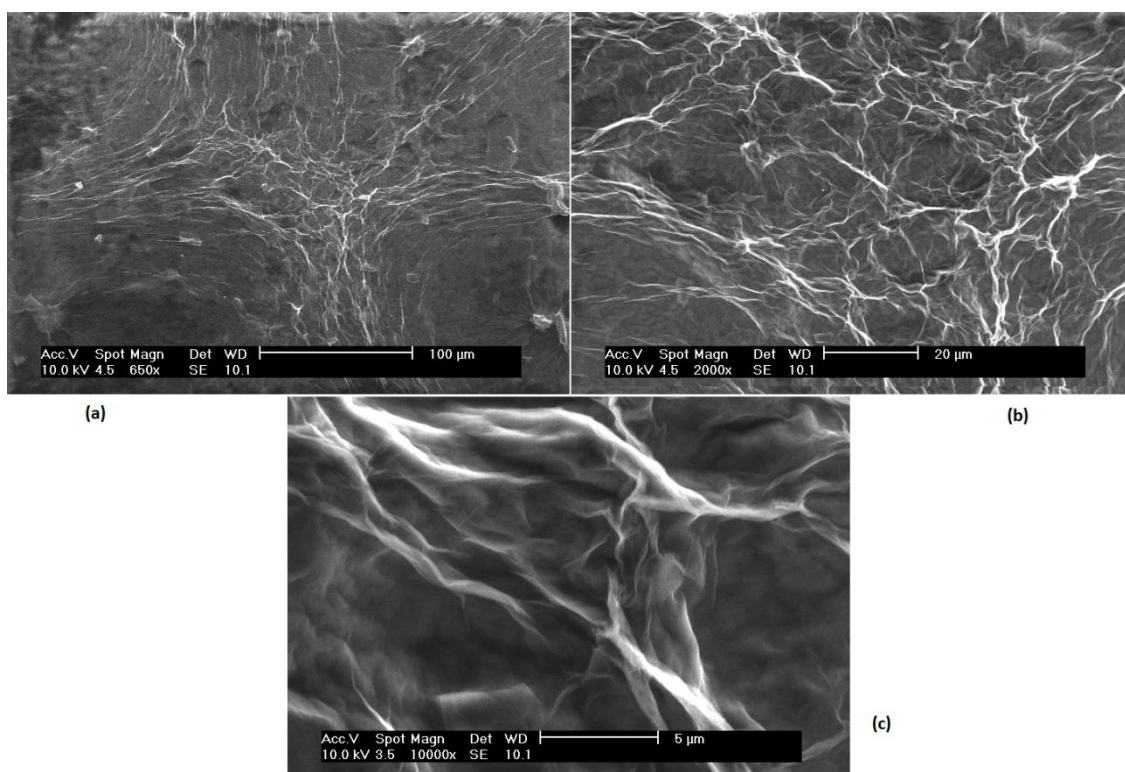


Figura 10. Imagen de SEM de una muestra con EPD de 40 s / 40 V y secada al aire. Aumentos de (a) 650X, (b) 2000X y (c) 10000X.

En la figura 10 se observa cómo se disponen las láminas de óxido de grafeno cuando las muestras son secadas al aire. No se observa crecimiento vertical o perpendicular respecto a la superficie de cobre. La láminas se apilan unas sobre otras solapándose y no se observa apenas porosidad en el material.

Se observa como en la superficie se forman arrugas de grafeno, que si influye en cierta medida en la superficie específica del electrodo. Sin embargo, el grado de porosidad no es lo suficientemente alto para su aplicación en electrodos.

Influencia del tiempo en la EPD

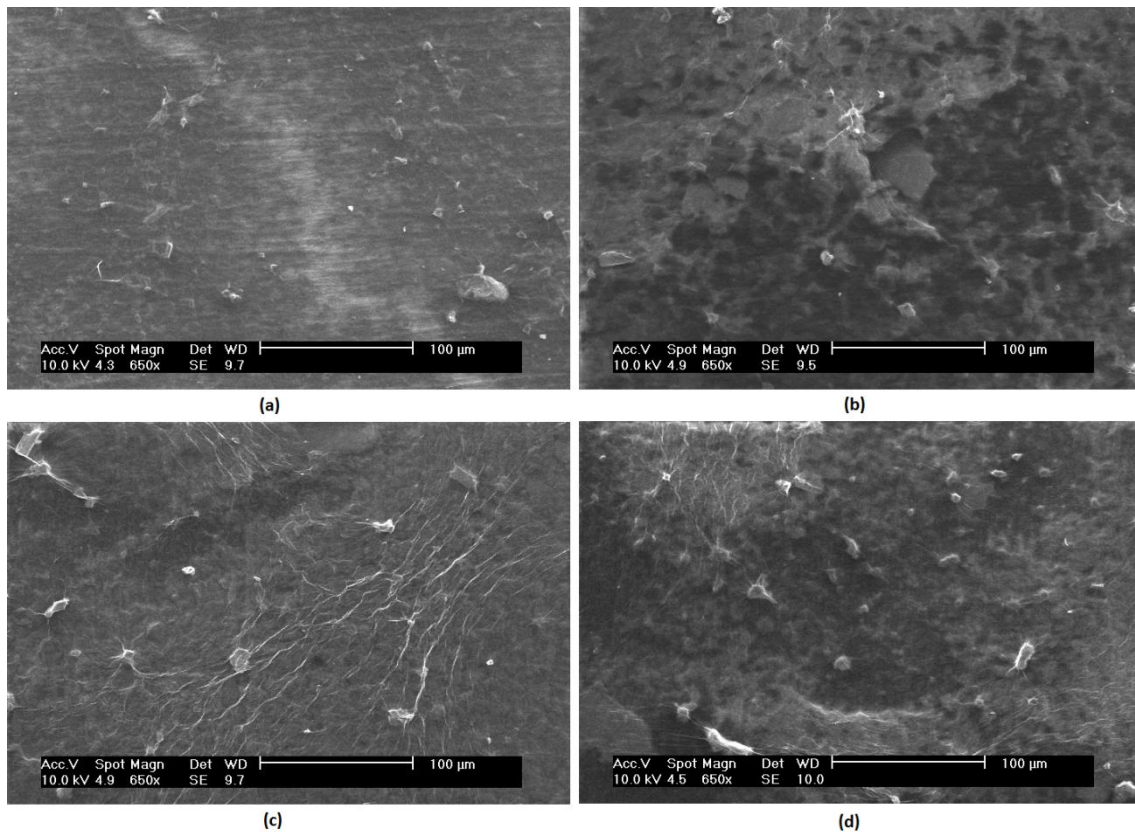


Figura 11. Imágenes de SEM de cuatro muestras. La EPD se realizó bajo una diferencia de potencial de 10 V, mientras que el tiempo de deposición fue (a) 10s, (b) 30 s, (c) 40 s y (d) 50s.

En la figura 11 se comparan imágenes de muestras donde la diferencia de potencial se mantuvo constante, siendo la variable el tiempo de EPD. En la imagen (a) se puede ver el sustrato, que no ha sido recubierto, debido al bajo voltaje y a poco tiempo de EPD, 10 segundos, que impide que las láminas de óxido de grafeno tengan tiempo para depositarse en el sustrato de cobre. Se puede observar como las láminas se agrupan en algunas zonas. En el resto de imágenes no se puede ver el dicho sustrato, por lo que se constata que la cantidad de óxido de grafeno depositado es mayor.

Asimismo, en la imagen (a) puede observar cierta agrupación de las láminas en algunos puntos, formando agregados, pero no son de gran tamaño.

Influencia del voltaje en la EPD

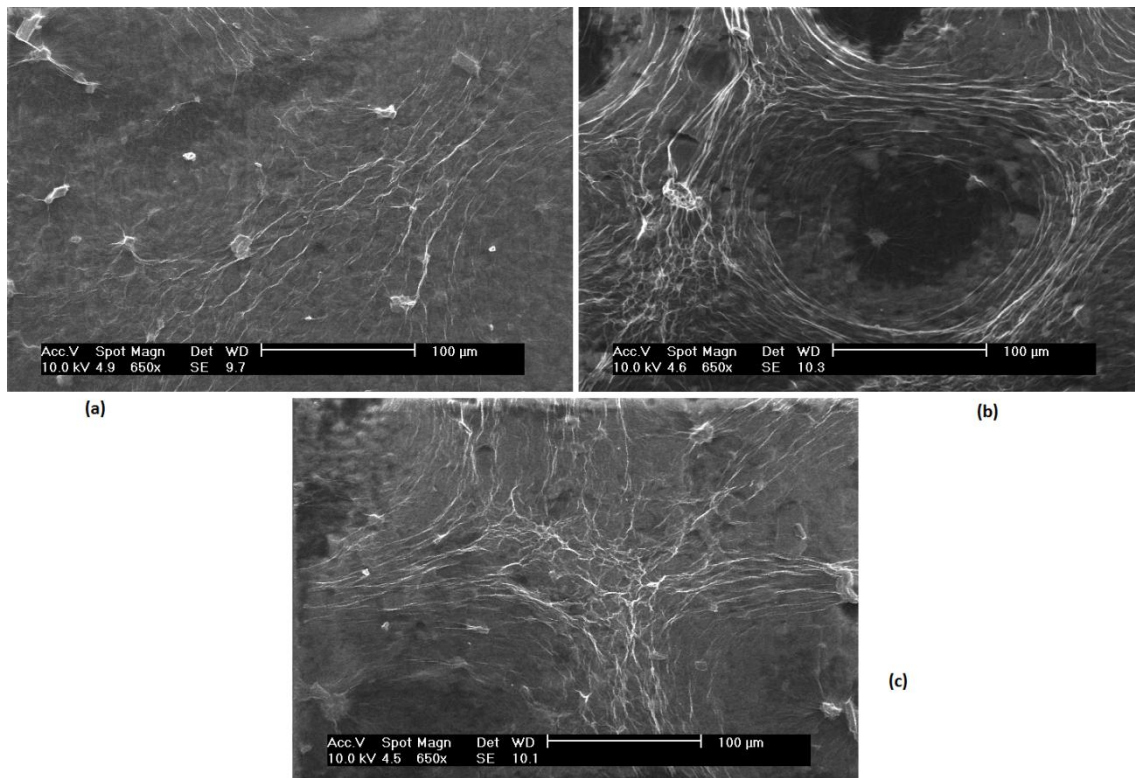


Figura 12. Imágenes de SEM de tres muestras. La EPD se realizó durante 40 segundos, mientras que cada imagen corresponde a voltajes de (a) 10 V, (b) 25 V y (c) 40 V.

En la figura 12 se comparan las imágenes de SEM de tres muestras que se han sometido a EPD durante un tiempo constante de 40 segundos, pero bajo diferentes voltajes. Se puede constatar que la homogeneidad del recubrimiento en la imagen a es mayor que en las otras imágenes, donde el voltaje aplicado es mayor.

Se ha constatado como en otras muestras con distintos tiempos de deposición, una diferencia de potencial de 10 V garantiza una mayor homogeneidad de la deposición a lo largo de todo el sustrato, mientras que un aumento del voltaje parece que genera recubrimientos menos homogéneos.

Muestras congeladas y liofilizadas

Estas muestras fueron congeladas tras la EPD y posteriormente liofilizadas.

Análisis de la estructura

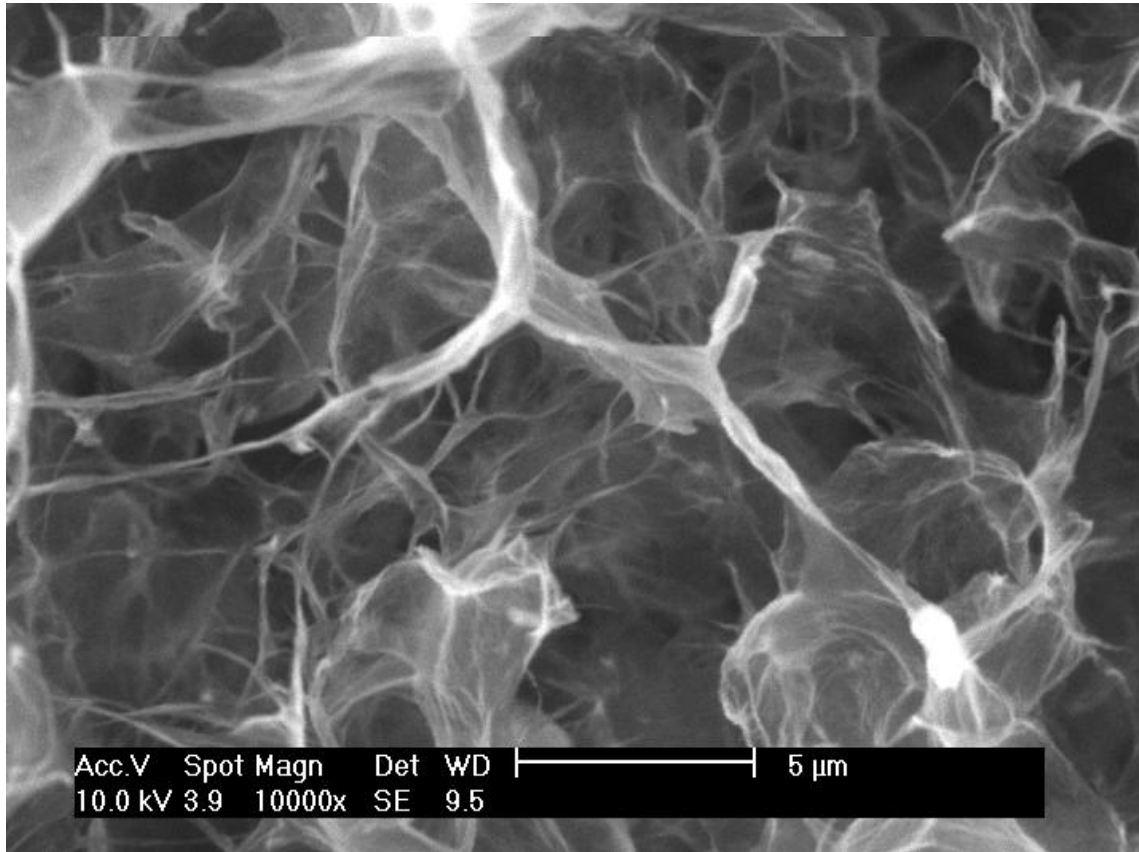


Figura 13. Imagen de SEM de un recubrimiento liofilizado. La EPD se realizó durante 50 segundos bajo 30 V.

En la figura 13 se puede analizar la estructura de una muestra liofilizada. Durante el proceso de liofilización, según el agua va sublimando, se produce un crecimiento vertical desde el sustrato y se crean poros.

Bajo estas circunstancias, se crea una estructura con un gran área específica, ideal para la fabricación de electrodos.

Influencia del voltaje

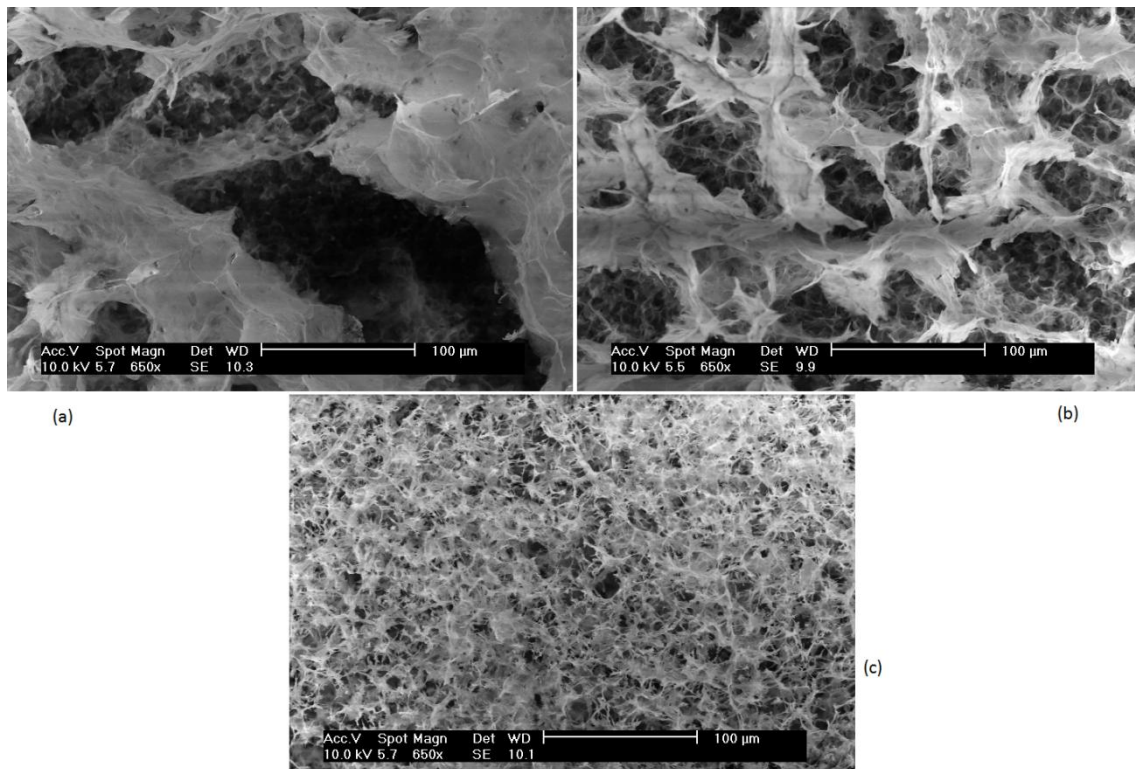


Figura 14. Imágenes de SEM. Muestras con liofilización y con un tiempo de EPD de 40 segundos. (a) Voltaje de 30V. (b) Voltaje de 35 V. (c) Voltaje de 40 V.

En la figura 14 se observa la imagen por SEM de tres muestras que han sido congeladas y liofilizadas. La deposición electroforética se realizó durante un tiempo de 40 segundos en todas ellas. Se observa con claridad la diferencia en el tamaño de los poros, que disminuye conforme aumenta la diferencia de voltaje aplicado. La disminución del tamaño de los poros y el aumento del número de estos mejora la superficie específica del material.

Por lo tanto, estructuras como las mostradas en la figura 13 y en la figura 14 son las adecuadas para fabricar electrodos de grafeno. Al igual que en electrodos como los fabricados con carbón activado, el uso de un material poroso aumenta enormemente la superficie específica y en consecuencia la capacitancia del condensador.

Imágenes TEM

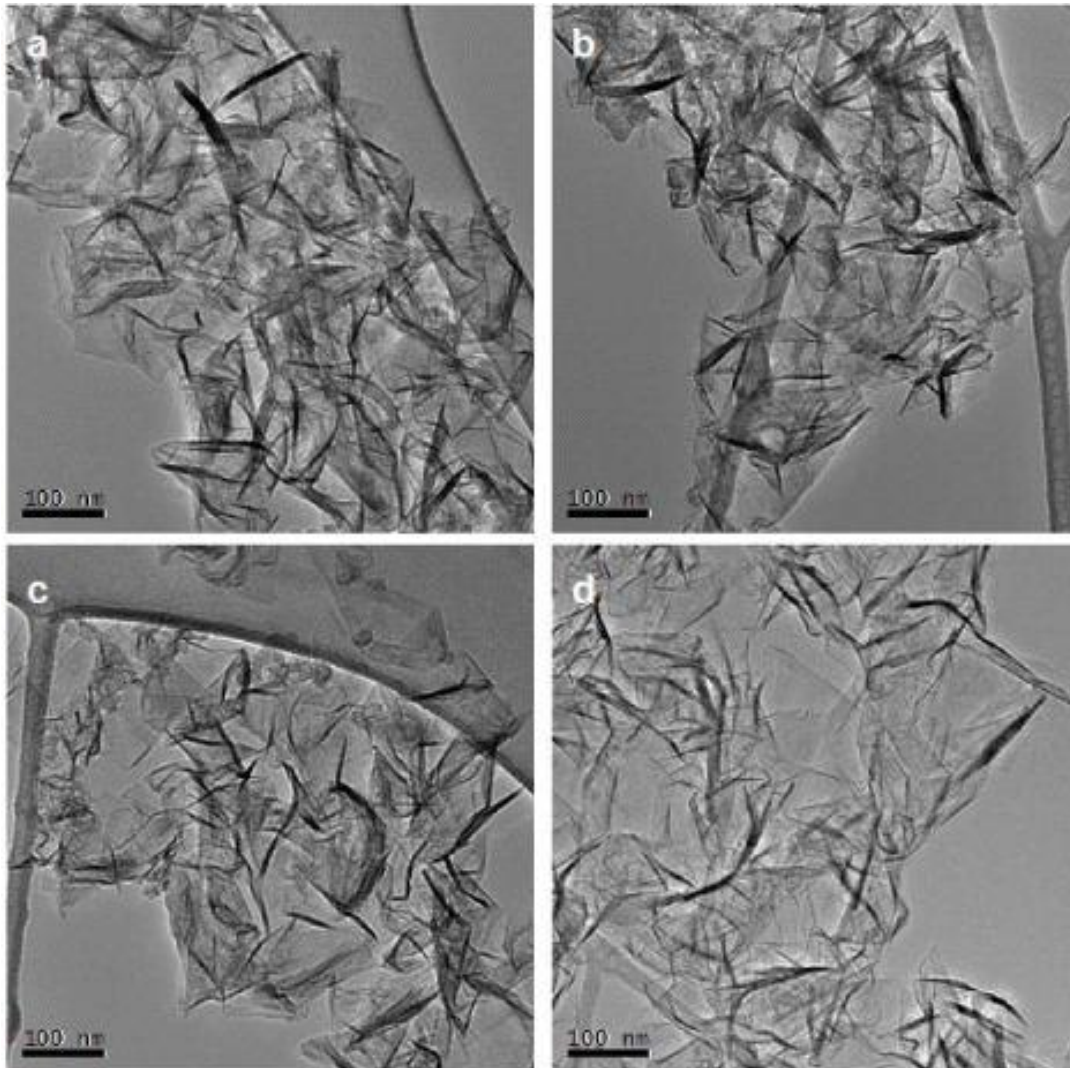


Figura 15. Imágenes de TEM de láminas de grafeno. Equipo: Philips Tecnai microscope operado a 200kV.

En estas imágenes de TEM de láminas de óxido de grafeno se puede observar la prácticamente nula opacidad que presenta el grafeno al paso de los electrones. Se trata por lo tanto de monocapas que se doblan en ciertos puntos (zonas más oscuras), asemejándose a una sábana rugosa cuya superficie puede ser del orden de varios miles de nanómetros.

Imágenes AFM

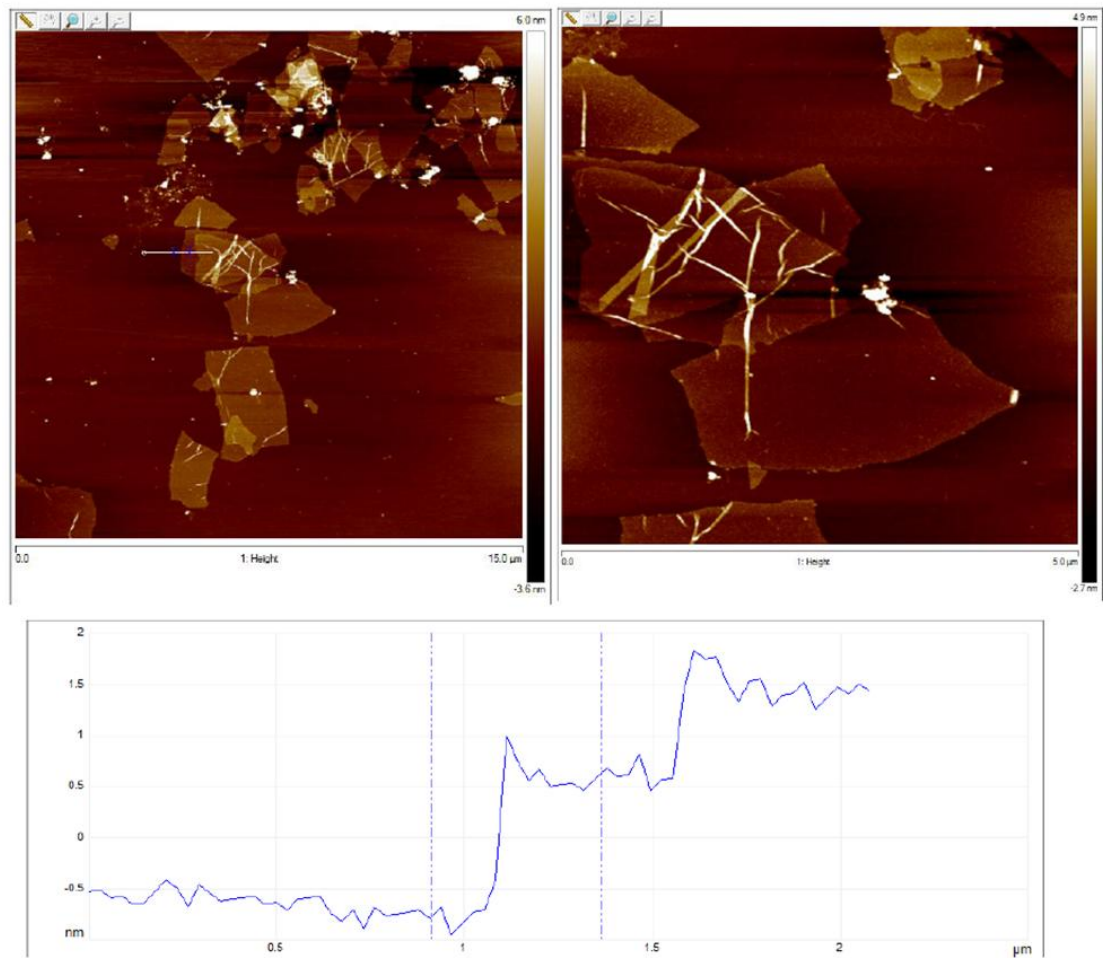


Figura 16. Imágenes de óxido de grafeno depositada sobre silicio por microscopio de fuerza atómica (AFM).

En la figura 16 se pueden observar láminas de óxido de grafeno sobre un sustrato de silicio. El gráfico inferior (eje vertical) muestra la distancia de la punta del microscopio con la superficie de la muestra, en nanómetros a lo largo de un recorrido recto (puede observarse en la primera imagen).

Cuando la punta del microscopio alcanza una capa de grafeno se observa un salto de 1 nanómetros, lo que implica que se trata de una monocapa de una lámina con muy pocas capas. Posteriormente se produce un nuevo salto, pues otra lámina está apilada sobre la primera.



Otras consideraciones

Se ha constatado que la fuerza de adhesión del óxido de grafeno al sustrato no es muy alta, aumentando la fragilidad del recubrimiento, especialmente en las muestras liofilizadas. Cuando se realiza la liofilización, el crecimiento de las láminas se realiza de forma vertical, por lo que la superficie de adhesión es inferior y aumenta la fragilidad del electrodo. Debido a esto es importante que cuando se realiza la liofilización, se mantenga plana la lámina de cobre que sirve de sustrato para que no se produzcan un combado que provoque la desadhesión del grafeno del sustrato.

Respecto al grosor del el grafeno durante la EPD, bajo una diferencia de potencial constante, el aumento del tiempo de deposición está relacionado con el grosor del recubrimiento. Esto es obvio ya que el aumento del tiempo en la EPD aumenta la cantidad de material depositado.



Presupuesto

Se muestra a continuación un presupuesto del proyecto de investigación. En primer lugar aparecen los costes relacionados con el personal.

Nombre	Tipo	€/h	Horas	Coste total
Felipe Álvarez	Ingeniero junior	20	300	6000 €
Javier Pozuelo	Ingeniero senior	36	20	720 €
	Técnico de laboratorio	25	3	75
TOTAL				6795 €

A continuación aparece el coste de los materiales.

Nombre	Cantidad	Precio	Coste total
Láminas de cobre	2 unidades.	20 €/ud	40 €
Grafito	4 g	0,12 €/g	0,48 €
Ácido sulfúrico	0,180 l	10,2 €/l	1,84 €
Permanganato de potasio	11 g	0,04 €/g	0,44€
Nitrato de sodio	2 g	0,02 €/g	0,04€
TOTAL			42,8 €

Costo por el uso de equipos de laboratorio.

Nombre	€/h	Horas	Coste total
Microscopía electrónica	35	3	105 €
TOTAL			105 €

Presupuesto total

Conceptos	Coste
Personal	6795 €
Materiales	42,8 €
Laboratorio	105 €
TOTAL	6942,8 €



Conclusiones

El desarrollo de nuevos supercondensadores constituyen una de las tecnologías emergentes en la actualidad. Hasta día de hoy se han desarrollado supercondensadores basados en carbono donde el electrodo se constituía de carbón activado. La aparición del grafeno, sus extraordinarias propiedades y la rápida búsqueda de aplicaciones para este, han llevado a la consideración de éste como uno de los materiales del futuro en el desarrollo de supercondensadores. Aun así, el desarrollo de los supercondensadores de grafeno está todavía en fase de desarrollo y se tardarán algunos años en mejorar sus características.

Se han realizado deposiciones electroforéticas de óxido de grafeno sobre cobre, variando el voltaje y el tiempo de deposición, y se han dejado algunas muestras secadas al aire mientras que otras han sido congeladas y liofilizadas con el propósito que crear un electrodo más poroso.

Las muestras liofilizadas demuestran poseer una estructura adecuada para la construcción de supercondensadores debido a su estructura porosa que le otorga una gran superficie específica. Dicha superficie está directamente relacionada con la capacidad eléctrica del condensador, lo que mejora la cantidad de energía eléctrica que es capaz de almacenar el condensador.

También se ha observado como un aumento de la tensión durante la deposición electroforética tiene un impacto en el tamaño de los poros del grafeno, disminuyendo éste cuanto mayor era el voltaje aplicado, por lo que de esta forma se mejora el área superficial.

Respecto a las muestras secadas al aire, se ha comprobado que el recubrimiento no cumple con los requisitos para ser usado como electrodo en un supercondensador debido a su falta de porosidad. Se ha podido comprobar la influencia del tiempo en el aumento de la cantidad de grafeno depositada sobre el cobre.

Se han observado problemas de adhesión en ambos tipos de muestras, pero mucho más destacables en las que fueron liofilizadas.

En conclusión, los supercondensadores exigen una alta superficie de sus electrodos para poseer capacitancia elevadas. Mediante deposición electroforética se han fabricado varios electrodos de muestras. El grafeno puede cumplir dicha función si, mediante procedimiento adecuados como la liofilización, se consigue aumentar la porosidad y por lo tanto la superficie específica de éste, mientras que el secado al aire no es por lo tanto útil en este aspecto, aunque pueda tener utilidad en otras aplicaciones.



Trabajos futuros

Los resultados y nociones presentados en este trabajo constituyen el inicio de una línea de investigación que puede extenderse en un futuro puesto que los supercondensadores con electrodos de grafeno están todavía en fase de desarrollo.

En este trabajo se han respondido a objetivos referentes a la deposición electroforética de óxido de grafeno, pero para que el electrodo sea útil desde el punto de vista eléctrico, éste ha de reducirse, por lo que se pueden abrir líneas de investigación en este sentido. Entre las vías de investigación podría tratarse la reducción electroquímica, sumergiendo el propio electrodo en una solución de iones.

Uno de los problemas surgidos durante el desarrollo del proyecto ha sido la adherencia del grafeno al sustrato de cobre, especialmente cuanto se recurría a la liofilización. Se pueden realizar estudios para determinar cuál es la mejor forma de adherir el grafeno al sustrato pero sin olvidar la importancia de la porosidad de éste. Una primera línea de investigación podría ser la incorporación de un material en la interfase sustrato-grafeno que los mantuviese firmemente unidos.

Realizar un estudio sobre los diferentes tipos de electrolitos adecuados para la construcción del supercondensador. Se pueden usar electrolitos que usan sales, ácidos o bases disueltos en agua, pero también se pueden usar disolventes orgánicos, que se comportan mejor frente a la temperatura (uno de los limitadores de la capacitancia del condensador), teniendo en cuenta que todos estos elementos no deben atacar otros elementos del condensador y su viscosidad no le impida introducirse por los huecos y poros del electrodo.

Investigar otras formas de obtener estructuras porosas de grafeno como el uso de gel de grafeno. El gel puede constituir los electrodos de un supercondensador, ya que posee un gran área específica debido a su extraordinaria porosidad.

Por último, el recubrimiento de las muestras secadas al aire podría tener aplicaciones como revestimiento metales y capa protectora para evitar la corrosión de estos, debido a su ligereza y al poco grosor de la capa depositada.



Referencias

1. Pablo Solis Fernández (2011). *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno* (tesis doctoral). Universidad de Oviedo.
2. Vanessa García Martínez. *Estudio de la estabilidad del grafeno con el tiempo* (trabajo fin de máster). Universidad de Oviedo.
3. N. Martín. *Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos*. ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura, 2011, Vol. 187, 115-131.
4. Claramaría Rodríguez González, Oxana Vasilieva Kharissova. *Propiedades y aplicaciones del grafeno*. Ingenierías, 2008, Vol. 11, No 38, 17-23.
5. Konstantin S. Novoselov. *Graphene: The Magic of Flat Carbon*. The Electrochemical Society Interface, 2011, Vol. 20, No 1, 45-46.
6. Mauricio Terrones, Olga Martín, María González, Javier Pozuelo, Berna Serrano, Juan C. Cabanelas, Sofía M. Vega-Díaz, Juan Baselga. *Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges*. Advanced Materials, 2011, Vol. 23, 5302-5310.
7. Widsanusan Chartarrayawadee, Simon E. Moulton, Chee O. Too, Gordon G. Wallace. *Fabrication of Graphene Electrodes by Electrophoretic Deposition and Their Synergistic Effects with PEDOT and Platinum*. Chiang Mai J Sci, 2013, Vol.40, No 4, 750-762.
8. Nam-Soon Choi, Zonghai Chen, Stefan A. Freunberger, Xiulei Ji, Yang-Kook Sun, Khalil Amine, Gleb Yushin, Linda F. Nazar, Jaephil Cho, Peter G. Bruce. *Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors*. Angewandte Chemie International Edition 2012, Vol. 51, 9994-10024.
9. Angel T. T. Koh, Y. M. Foong, Likun Pan, Zhuo Sun, Daniel H. C. Chua. *Effective large-area free-standing graphene field emitters by electrophoretic deposition*. Applied Physics Letters, 2012, Vol. 101, 183107.
10. Chavez-Valdez, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini. *Applications of Graphene Electrophoretic Deposition. A Review*. The Journal of Physical Chemistry, 2013, Vol. 117, 1502-1515.
11. Williams S. Hummers, Rochard E. Offeman. *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958, Vol. 80, No 6, 1339.



12. Leila Shahriary, Anjali A. Athawale. *Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach*. International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering, 2014, Vol. 02, No 01, 58-63.
13. Jiang Yang, Sundaram Gunasekaran. *Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors*. Carbon, 2013, Vol. 51, 36-34.
14. Pena Benítez, I.N. Rodríguez González, V. Martínez Orozco, R.D. *Síntesis y caracterización del óxido de grafeno*. Universidad Autónoma de Querétaro e Instituto Potosino de Investigación, Ciencia y Tecnología, 2010.
15. Julian Varghese, Hainan Wang, Laurent Pilonz. *Simulating Electric Double Layer Capacitance of Mesoporous Electrodes with Cylindrical Pores*. Journal of The Electrochemical Society, 2011, Vol. 158, No 10, 1106-1114.
16. Cid, H. E. Argüello L. A. Romano A. Flores C. Pérez M. *Síntesis y caracterización del grafeno*. Universidad Nacional Autónoma de México, CFATA, 2012.
17. Sears, F. W. y Zemansky, M. W. *Física Universitaria con Física Moderna*. 11ª ed. Ciudad de México, Pearson, 2005, 908-934.
18. Víctor Poblete P. y Mauricio Pilleux C. *Microscopía electrónica de barrido* (seminario). Universidad de Chile, 4 de mayo de 2001.
19. Práctica de Microscopía electrónica de barrido (SEM). UC3M. (En línea): http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_SEM.pdf
20. Propiedades y aplicaciones del grafeno. (en línea): <http://www.graphenea.com/pages/graphene-publications>
21. Supercapacitors. Yonsei University. (En línea): http://web.yonsei.ac.kr/echemlab/public_html/data/sucap.pdf